

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/004187

International filing date: 29 March 2005 (29.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 016 082.1
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 May 2005 (30.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 016 082.1

Anmeldetag:

30. März 2004

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

6-Phenyl-triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

IPC:

C 07 D, A 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. April 2005

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

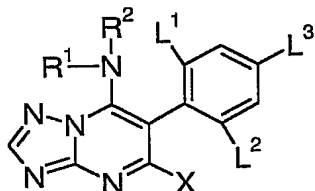
Faust

6-Phenyl-triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft 6-Phenyl-triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10 R¹ C₄-C₈-Alkyl, C₄-C₈-Halogenalkyl, Cyclopropyl, Cyclohexyl, C₃-C₈-Halogen-cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₅-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Halogen-cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, C₂-C₈-Halogenalkynyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell un-

15 gesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

R² Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder eine der bei R¹ genannten Gruppen,

20 R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- bis achthgliedriges Heterocyclol oder fünf- oder sechsgliedriges Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, (exo)-C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann,

25

wobei Piperidin-1-yl und 4-Methylpiperidin-1-yl ausgenommen bleiben;

30 R¹ und/oder R² können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen:

35 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkynyl, C₂-C₈-Halogenalkynyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy, C₃-C₈-

2

Cycloalkenyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können;

5

L^1 , L^2 unabhängig voneinander Chlor oder Fluor;

10

L^3 wenn L^1 Chlor bedeutet (Fall a): Wasserstoff,
wenn L^1 und L^2 Fluor bedeuten (Fall b): Wasserstoff oder Fluor;

15

X in Fällen a und b: C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl;
wenn L^1 und L^2 Chlor bedeuten (Fall c): C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkoxy, C_3 - C_4 -Alkenyloxy oder C_3 - C_4 -Halogenalkenyloxy.

20

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

25

5-Alkyl-6-halogenphenyl-triazolopyrimidine sind aus US 5 994 360 allgemein bekannt. 5-Cyano- und 5-Alkoxy-triazolopyrimidine sind in WO 02/083677 offenbart. Triazolopyrimidine mit optisch aktiven Aminosubstituenten in 7-Position werden in WO 02/38565 allgemein vorgeschlagen.

30

Ihre Wirkung ist jedoch nicht immer in jeder Hinsicht völlig zufriedenstellend. Davon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreiterem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

35

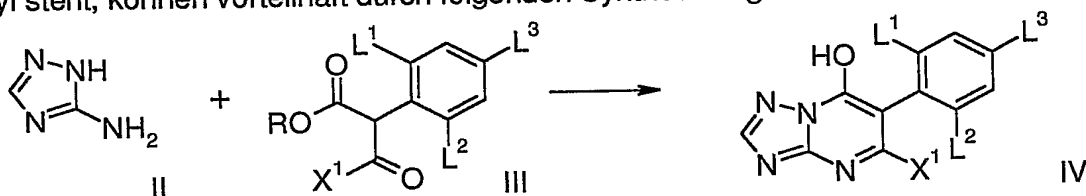
Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Desweiteren wurde ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

40

Die erfindungsgemäßen Verbindungen unterscheiden sich von den in der vorgenannten Schrift beschriebenen durch die spezifische Kombination der Substitution in der 5-Position und der Substitution der 6-Phenylgruppe mit 7-Aminogruppen des Triazolopyrimidin-Gerüsts.

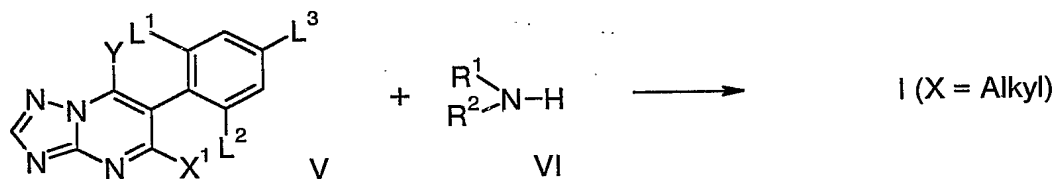
Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit, bzw. ein verbreitertes Wirkungsspektrum gegen Schadpilze auf.

- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht, können vorteilhaft durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:



- 10 Ausgehend von 5-Amino-1,2,4-triazol der Formel II und Ketoestern III werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine IV erhalten. In Formeln III und IV steht X¹ für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern (III mit X¹=CH₃) werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen III erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 beschriebenen Bedingungen.

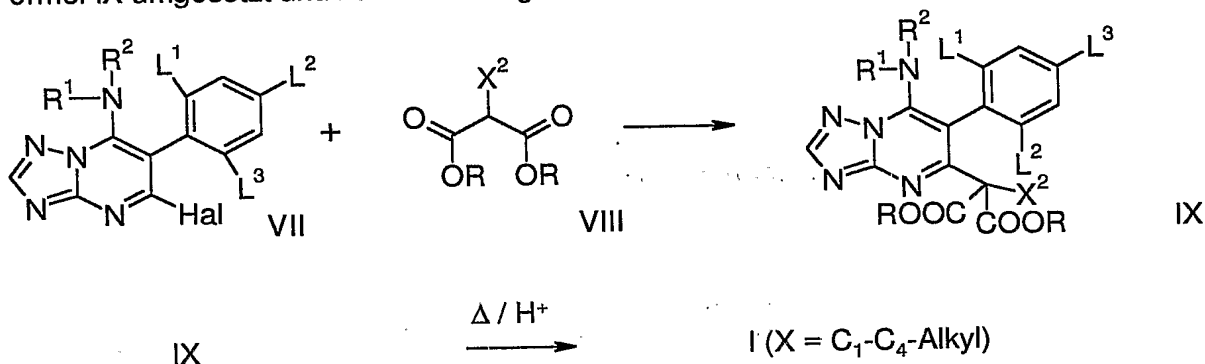
- 20 Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine werden mit Halogenierungsmitteln [HAL] unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen zu den 7-Halogenotriazaolopyrimidinen der Formel V umgesetzt, in der Y für ein Halogenatom steht. Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxybromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.



- 25 Die Umsetzung von V mit Aminen VI wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO-A 98/46608].

Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganische Amine, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel VI kann als Base dienen.

- 5 Verbindungen der Formel I in der X C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können alternativ auch aus 5-Halogen-triazolopyrimidinen der Formel VII, in der X Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet und Malonaten der Formel VIII hergestellt werden. In Formel VIII bedeuten X² Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel IX umgesetzt und zu Verbindungen I decarboxyliert [vgl. US 5,994,360].



Die Malonate VIII sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)]
15 oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

Die anschließende Verseifung des Esters IX erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen IX vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der
20 Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I bereits ganz oder teilweise erfolgen.

Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure, welche auch als Lösungsmittel dienen kann.

25

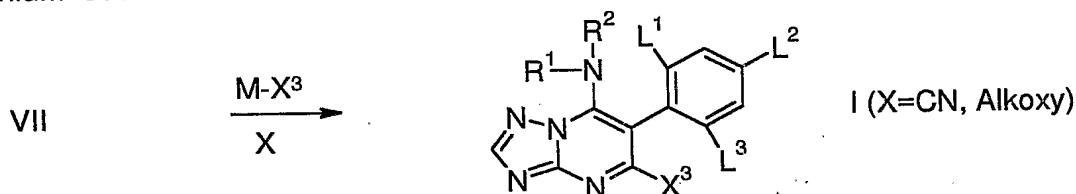
Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, be-

30

sonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

5 Verbindungen der Formel VII sind allgemein aus EP-A 550 113 oder WO 98/46608 bekannt oder können analog der dort beschriebenen Methoden erhalten werden.

10 Verbindungen der Formel I, in der X für Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₃-C₄-Alkenyloxy oder C₃-C₄-Halogenalkenyloxy steht, werden vorteilhaft ausgehend von Verbindungen der Formel VII durch Umsetzung mit Verbindungen M-X³ (Formel X) erhalten. Verbindungen X stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X³ ein anorganisches Cyanid oder ein Alkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel X hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.



15 Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

20 Sofern R² Wasserstoff bedeutet, wird vorteilhaft vor Umsetzung mit X eine abspaltbare Schutzgruppe eingeführt [vgl. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, (1981)].

25 Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Acetonitril.

30 Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können auch durch Kuppelung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel VII, in der X Halogen bedeutet, mit metallorganischen Reagenzien der Formel XI erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



In Formel XI steht M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn und X³ für C₁-C₃-Alkyl. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Me-

thoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO-A 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, 8267 (1993); ebenda, Bd. 33, 413 (1992).

5

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

10

15

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

20

Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

25

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

30

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

35

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

- Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2, 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können: insbesondere C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;
- 10 Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;
- 30 Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;
- 35 Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position, z.B. C₂-C₆-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl,
- 40

1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

- 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isotiazolidinyl, 4-Isotiazolidinyl, 5-Isotiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl und 2-Piperazinyl;

- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 1-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,3,4-Triazol-2-yl;

- 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl und 2-Pyrazinyl;

Alkylen: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, welche über eine Doppelbindung an das Gerüst gebunden sind, z. B. $=CH_2$, $=CH-CH_3$, $=CH-CH_2-CH_3$;

5

Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH_2 -Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH_2O , OCH_2CH_2O und $OCH_2CH_2CH_2O$;

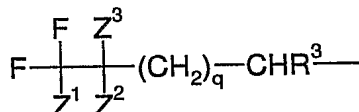
10

In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Racemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

15

Verbindungen I sind bevorzugt, in denen R^1 für eine Gruppe A steht:



A

worin

20

Z^1 Wasserstoff, Fluor oder C_1 - C_6 -Fluoroalkyl,

Z^2, Z^3 Wasserstoff oder Fluor, oder

Z^1 und Z^2 bilden gemeinsam eine Doppelbindung;

25

q 1, 2 oder 3 ist; und

R^3 Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Daneben sind auch Verbindungen I bevorzugt, in denen R^1 für C_4 - C_8 -Alkyl, C_4 - C_8 -Halogenalkyl, Cyclopropyl, Cyclohexyl, C_3 - C_8 -Halogenacycloalkyl oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl- C_1 - C_6 -alkyl steht.

30

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^1 für C_3 - C_6 -Cycloalkyl steht, welches durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann.

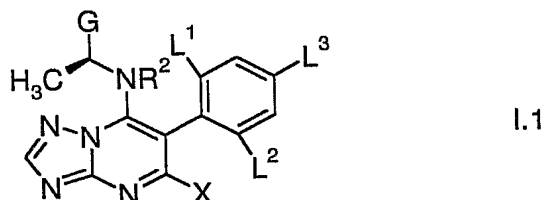
35

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^2 Wasserstoff bedeutet.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R^2 für Methyl oder Ethyl steht.

5 Sofern R^1 und/oder R^2 Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind für diese Gruppen die (S)- Isomere bevorzugt. Im Fall halogenfreier Alkyl oder Alkenylgruppen mit Chiralitätszentrum in R^1 oder R^2 sind die (R)-konfigurierten Isomere bevorzugt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.1:



in der

10

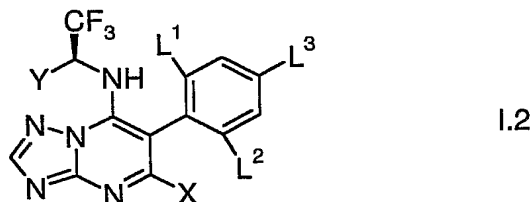
G C_2 - C_6 -Alkyl, insbesondere Ethyl, n- und i-Propyl, n-, sek-, tert- Butyl, und C_1 - C_4 -Alkoxyethyl, insbesondere Ethoxyethyl, oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

R^2 Wasserstoff oder Methyl; und

X Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

15

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.2.



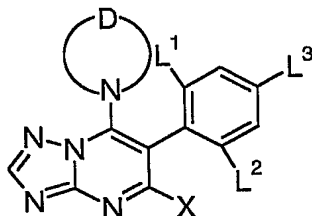
in der Y für C_2 - C_4 -Alkyl, insbesondere für Ethyl und Propyl, und X für Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy steht.

20

25

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen, in denen R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocycl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, C_1 - C_6 -Alkylen und Oxy- C_1 - C_3 -alkenyloxy tragen kann. Diese Verbindungen entsprechen insbesondere Formel I.3,

11



I.3

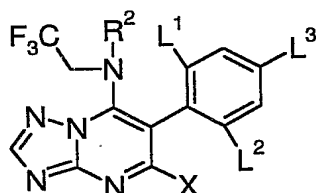
in der

- 5 D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclol oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, (exo)-C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann; und
- 10 X Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, insbesondere solche der Formel I.3, in der die Gruppen L¹, L² und L³ die folgenden Bedeutungen haben:

- 15 L¹ und L² Chlor und L³ Wasserstoff;
 L¹ und L² Fluor und L³ Wasserstoff;
 L¹, L² und L³ Fluor; oder
 L¹ Chlor, L² Fluor und L³ Wasserstoff.

Weiterhin werden Verbindungen der Formel I.4 besonders bevorzugt



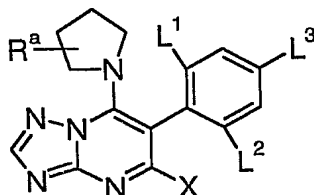
I.4

20 in der R² Methyl bedeutet und L¹, L², L³ und X gemäß Anspruch 1 definiert sind.

Daneben werden auch Verbindungen der Formel I.4 bevorzugt, worin R² Wasserstoff bedeutet und die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 25 L¹, L², L³ Fluor; X Methoxy;
 L¹, L² Fluor, L³ Wasserstoff; X Methyl;
 L¹, L² Chlor, L³ Wasserstoff; X Methyl;
 L¹, L² Chlor, L³ Wasserstoff; X Cyano; und
 L¹, L² Chlor, L³ Wasserstoff; X Methoxy.

Weiterhin bevorzugt werden Verbindungen der Formel I.5,



I.5

5 in der die Variablen wie für Formel I definiert sind, insbesondere solche, in denen X für Methyl steht.

10 Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinyl- oder Thiomorpholinylring bilden, insbesondere einen Ring, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinyl- oder einen Pyrrolidinyling bilden.

15 Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen I, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrazolring bilden, der ggf. durch eine oder zwei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere durch 3,5-Dimethyl oder 3,5-Di-(trifluormethyl) substituiert ist.

20 Daneben sind auch Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, in denen R¹ CH(CH₃)-CH₂CH₃, CH(CH₃)-CH(CH₃)₂, CH(CH₃)-C(CH₃)₃, CH(CH₃)-CF₃, CH₂C(CH₃)=CH₂, CH₂CH=CH₂, Cyclopentyl oder Cyclohexyl; R² Wasserstoff oder Methyl; oder R¹ und R² gemeinsam -(CH₂)₂CH(CF₃)(CH₂)₂- oder -(CH₂)₂O(CH₂)₂- bedeuten.

25 Weiterhin werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen X Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy, insbesondere Methyl, Cyano oder Methoxy bedeutet.

30 Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 und L^2 Chlor und L^3 Wasserstoff, X Methyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 2

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 , L^2 und L^3 Fluor, X Methyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 Chlor, L^2 Fluor und L^3 Wasserstoff, X Methyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 4

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 und L^2 Fluor und L^3 Wasserstoff, X Methyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 5

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 und L^2 Chlor und L^3 Wasserstoff, X Cyano bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 6

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 und L^2 Chlor und L^3 Wasserstoff, X Methoxy bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 7

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 und L^2 Chlor und L^3 Wasserstoff, X Chlormethyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 8

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 , L^2 und L^3 Fluor, X Chlormethyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 9

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 Chlor, L^2 Fluor und L^3 Wasserstoff, X Chlormethyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 10

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 und L^2 Fluor und L^3 Wasserstoff, X Chlormethyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 11

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 und L^2 Chlor und L^3 Wasserstoff, X Fluormethyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 12

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 , L^2 und L^3 Fluor, X Fluormethyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 13

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 Chlor, L^2 Fluor und L^3 Wasserstoff, X Fluormethyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 14

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 und L^2 Fluor und L^3 Wasserstoff, X Fluormethyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 15

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 und L^2 Chlor und L^3 Wasserstoff, X Difluormethyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 16

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 , L^2 und L^3 Fluor, X Difluormethyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 17

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ Chlor, L² Fluor und L³ Wasserstoff, X Difluor-methyl bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 18

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ und L² Fluor und L³ Wasserstoff, X Difluor-methyl bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle A – Verbindungen der Formel I

Nr.	R ¹	R ²
A-1	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-2	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-3	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-4	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-5	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-6	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-7	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-8	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-9	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-10	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-11	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-12	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-13	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-14	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-15	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-16	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-17	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-18	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-19	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-20	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-21	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-22	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-23	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-24	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-25	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-26	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃

Nr.	R ¹	R ²
A-27	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-28	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-29	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-30	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-31	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-32	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-33	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
A-34	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-35	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-36	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-37	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃
A-38	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-39	CH ₂ -C≡CH	H
A-40	CH ₂ -C≡CH	CH ₃
A-41	CH ₂ -C≡CH	CH ₂ CH ₃
A-42	Cyclohexyl	H
A-43	Cyclohexyl	CH ₃
A-44	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₃
A-45	CH ₂ -C ₆ H ₅	H
A-46	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₃
A-47	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃
A-48	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-49	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -	
A-50	-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -	
A-51	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	
A-52	-CH ₂ CHF(CH ₂) ₃ -	
A-53	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-54	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
A-55	-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -	
A-56	-(CH ₂) ₄ -	
A-57	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-58	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
A-59	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-60	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-	
A-61	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	
A-62	-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	
A-63	-(CH ₂)-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -	

Nr.	R ¹	R ²
A-64		-CH(CH ₂ CH ₃)-(CH ₂) ₄ -
A-65		-(CH ₂) ₂ -CHOH-(CH ₂) ₂ -
A-66		-(CH ₂)-CH=CH-(CH ₂) ₂ -
A-67		-(CH ₂) ₆ -
A-68		-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₅ -
A-69		-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -
A-70		-N=CH-CH=CH-
A-71		-N=C(CH ₃)-CH=C(CH ₃)-
A-72		-N=C(CF ₃)-CH=C(CF ₃)-

Tabelle B – Verbindungen der Formel I

Nr.	R ¹	R ²	L ¹	L ²	L ³	X
B-1	CH ₂ CF ₃	H	F	F	F	CH ₃
B-2	CH ₂ CF ₃	H	F	F	H	CH ₃
B-3	CH ₂ CF ₃	H	Cl	Cl	H	CH ₃
B-4	CH ₂ CF ₃	H	Cl	Cl	H	CN
B-5	CH ₂ CF ₃	H	Cl	Cl	H	OCH ₃
B-6	CH ₂ CF ₃	CH ₃	F	F	F	CH ₃
B-7	CH ₂ CF ₃	CH ₃	F	F	H	CH ₃
B-8	CH ₂ CF ₃	CH ₃	F	Cl	H	CH ₃
B-9	CH ₂ CF ₃	CH ₃	Cl	Cl	H	CH ₃
B-10	CH ₂ CF ₃	CH ₃	Cl	Cl	H	CN
B-11	CH ₂ CF ₃	CH ₃	Cl	Cl	H	OCH ₃
B-12	CH(CH ₃)CF ₃	CH ₃	Cl	Cl	H	CH ₃
B-13	CH(CH ₃)CF ₃	CH ₃	Cl	Cl	H	CN
B-14	CH(CH ₃)CF ₃	CH ₃	Cl	Cl	H	OCH ₃
B-15	-(CH ₂) ₅ -		Cl	Cl	H	CN
B-16	-(CH ₂) ₅ -		Cl	Cl	H	OCH ₃
B-17	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)CH ₂) ₂ -		Cl	Cl	H	CN
B-18	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)CH ₂) ₂ -		Cl	Cl	H	OCH ₃
B-19	CH(CH ₃) ₂	H	F	F	F	CH ₃
B-20	CH(CH ₃) ₂	H	F	F	H	CH ₃
B-21	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	Cl	H	CH ₃
B-22	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	Cl	H	CN
B-23	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	Cl	H	OCH ₃
B-24	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	Cl	Cl	H	CH ₃
B-25	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	Cl	Cl	H	CN

Nr.	R ¹	R ²	L ¹	L ²	L ³	X
B-26	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	Cl	Cl	H	OCH ₃
B-27	c-C ₅ H ₁₁	H	F	F	F	CH ₃
B-28	c-C ₅ H ₁₁	H	F	F	H	CH ₃
B-29	c-C ₅ H ₁₁	H	Cl	Cl	H	CH ₃
B-30	c-C ₅ H ₁₁	H	Cl	Cl	H	CN
B-31	c-C ₅ H ₁₁	H	Cl	Cl	H	OCH ₃
B-32	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃	F	F	F	CH ₃
B-33	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃	F	F	H	CH ₃
B-34	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃	Cl	Cl	H	CH ₃
B-35	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃	Cl	Cl	H	CN
B-36	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃	Cl	Cl	H	OCH ₃

- Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und *Basidiomyceten*. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

- Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,

- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- 5 • *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Pae-*
cilomyces variotii im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich,
10 Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu
schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid
wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch
15 nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwi-
schen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

20 Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des
gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1 bis
1000 g/100 kg, vorzugsweise 5 bis 100 g je 100 Kilogramm Saatgut benötigt.

25 Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an
Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Auf-
wandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise
0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

30 Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lö-
sungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die An-
wendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem
Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung ge-
währleisten.

35 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des
Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwen-
dung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kom-
40 men dafür im wesentlichen in Betracht:

20

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester.
- 5 Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-
- 10 Sulfitablaugen und Methylcellulose.

15 Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykoether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Tristerylphenylpolyglykoether, Alkyl-

20 arylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

25 Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare

30 Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

35 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat,

40 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Ge-

treidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

- 5 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

10 Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

B Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

C Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

E Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

22

50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation

15 H Stäube (DP)

5 Gew.Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel.

I Granulate (GR, FG, GG, MG)

20 0.5 Gew-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

25 J ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

30 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

40 Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereit werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Sub-

23

stanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil,
- 5 • Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol,
- 10 Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- 15 • Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, KIF 230, Mepronil, Nuarimol, Picobenzamid, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- 20 • Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- 25 • Schwefel
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,
- 30 • Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

35

Synthesebeispiele

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer

25

Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Angaben aufgeführt.

- 5 Beispiel 1: Herstellung von 5-Methyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(2-methyl-pyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

Beispiel 1a: 5-Chlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(2-methyl-pyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

- 10 Eine Lösung von 0,2 g (0,63 mmol) 5,7-Dichlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin (vgl. WO 98/46607), 0,053 g (0,63 mmol) 2-Methylpyrrolidin und 0,064 g (0,63 mmol) Triethylamin in 5 ml Methylenchlorid wurden etwa 14 Std. bei 20-25°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit verd. HCl-Lösung und Wasser gewaschen, dann getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 0,2 g
15 der Titelverbindung als farblose Kristallmasse vom Fp 151-152°C zurück.

¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 8,35 (s, 1H); 6,75-6,9 (m, 2H); 5,15 (m, 1H); 3,2 (m, 1H); 3,05 (m, 1H); 2,3 (m, 1H); 1,75-1,95 (m, 2H); 1,5 (m, 1H); 1,5 (d, 3H)

- 20 Beispiel 1b: 5-(Dimethylmalon-2-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(2-methyl-pyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

- 25 Eine Lösung von 1 g (2,7 mmol) des 5-Chlor-triazolopyrimidins aus Beispiel 1a und 1 g (6,5 mmol) Natrium-dimethylmalonat in 7 ml Acetonitril wurden 4 Stunden bei 70-80°C und anschließend etwa 2,5 Tage bei 20-25°C gerührt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, dann in Methylenchlorid und verdünnter Salzsäure aufgenommen. Man trennte die organische Phase ab und extrahierte die wässrige noch zweimal mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 0,6 g der Titelverbindung als gelbes Öl zurück.

30 ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 8,4 (s, 1H); 6,9 (t, 1H); 6,8 (t, 1H); 5,1 (m, 1H); 4,65 (s, 1H); 3,8 (s, 6H); 3,15 (m, 1H); 3,0 (m, 1H); 2,25 (m, 1H); 1,7-1,95 (m, 2H); 1,45 (m, 1H); 1,1 (d, 3H)

- 35 Beispiel 1c: 5-Methyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(2-methyl-pyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

- 40 0,6 g (1,7 mmol) der Verbindung aus Beispiel 1b in 3 ml konz. Salzsäure wurden 3 Std. refluxiert. Nach Abkühlen auf 20-25°C wurde die Reaktionsmischung mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und vom Lö-

sungsmittel befreit. Nach Chromatographie an Kieselgel RP-18 (Acetonitril/Wasser-Gemischen) erhielt man 0,13 g der Titelverbindung als farblosen Festkörper vom Fp 90 bis 93°C.

- 5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm): 8,35 (s, 1H); 6,75-6,9 (m, 2H); 5,0 (m, 1H); 3,0-3,2 (m, 2H); 2,3 (s, 3H); 2,25 (m, 1H); 1,75-1,95 (m, 2H); 1,45 (m, 1H); 1,1 (d, 3H)

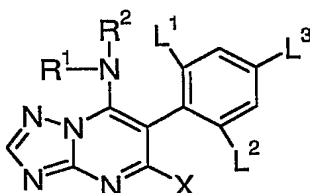
Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

- 10 Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

- 15 Die Wirkstoffe wurden als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Wettol® EM (nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Patentansprüche

1. 6-Phenyl-triazolopyrimidine der Formel I



5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10 R¹ C₄-C₈-Alkyl, C₄-C₈-Halogenalkyl, Cyclopropyl, Cyclohexyl, C₃-C₈-Halogen-cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, C₅-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogen-alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Halogenocycloalkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, C₂-C₈-Halogenalkynyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15 R² Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder eine der bei R¹ genannten Gruppen,

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- bis achtegliedriges Heterocyclus oder fünf- oder sechsgliedriges Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, (exo)-C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann,

25 wobei Piperidin-1-yl und 4-Methylpiperidin-1-yl ausgenommen bleiben;

R¹ und/oder R² können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen:

30 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkynyl, C₂-C₈-Halogenalkynyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy, C₃-C₈-Cycloalkenyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer

2

Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können;

5 L¹, L² unabhängig voneinander Chlor oder Fluor;

L³ wenn L¹ Chlor bedeutet (Fall a): Wasserstoff,
wenn L¹ und L² Fluor bedeuten (Fall b): Wasserstoff oder Fluor;

10 X in Fällen a und b: C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;
wenn L¹ und L² Chlor bedeuten (Fall c): C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,
Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₃-C₄-Alkenyloxy oder C₃-C₄-Halogenalkenyloxy.

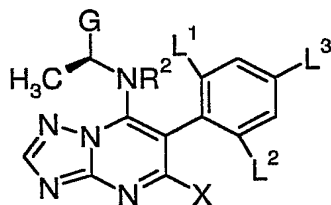
15 2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der
L¹, L² und L³ Fluor bedeuten.

3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der
L¹ und L² Chlor oder
20 L¹ Chlor, L² Fluor bedeuten.

4. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der
L¹ und L² Fluor bedeuten.

25 5. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R¹ und R² gemeinsam einen Pyrrolidinring bilden, der eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen kann.

6. Verbindungen der Formel I.1:



I.1

30

in der

G C₂-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxymethyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;

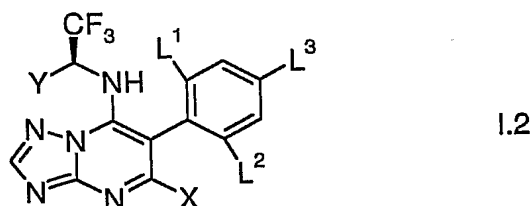
R² Wasserstoff oder Methyl; und

X Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten und

35 L¹, L² und L³ die Bedeutung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 haben.

3

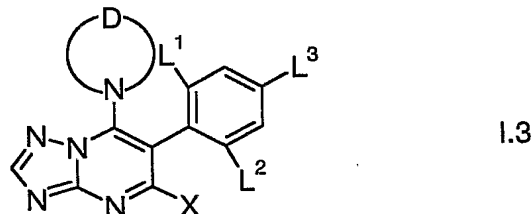
7. Verbindungen der Formel I.2,



in der Y für C₂-C₆-Alkyl und X für Cyano, Methoxy oder Ethoxy steht und L¹, L² und L³ die Bedeutung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 haben.

8. Verbindungen der Formel I.2 gemäß Anspruch 7, in der Y Methyl, L¹ und L² Chlor und L³ Wasserstoff bedeuten.

9. Verbindungen der Formel I.3,



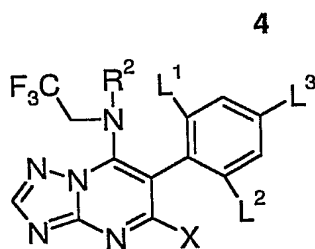
in der

D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, (exo)-C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann;

X Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeutet und

L¹, L² und L³ die Bedeutung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 haben.

10. Verbindungen der Formel I.3 gemäß Anspruch 9, in der D zusammen mit dem Stickstoffatom einen 4-Methylpiperidinring bilden, L¹ und L² Chlor und L³ Wasserstoff und X Cyano und Methoxy bedeuten.
11. Verbindungen der Formel I.4



I.4

in der R^2 Methyl bedeutet und L^1, L^2, L^3 und X gemäß Anspruch 1 definiert sind.

- 5 12. Verbindungen der Formeln I gemäß Anspruch 1 und I.4 gemäß Anspruch 9, wobei die Variablen folgende Bedeutung haben:

L^1, L^2, L^3 Fluor; X Methoxy;

L^1, L^2 Fluor, L^3 Wasserstoff; X Methyl;

L^1, L^2 Chlor, L^3 Wasserstoff; X Methyl;

L^1, L^2 Chlor, L^3 Wasserstoff; X Cyano; und

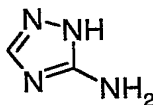
L^1, L^2 Chlor, L^3 Wasserstoff; X Methoxy;

worin in Formel I.4 R^2 Wasserstoff bedeutet.

10

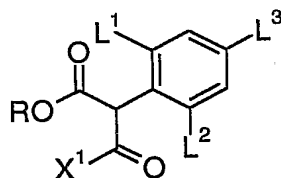
13. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in denen X für Alkyl oder Halogenalkyl steht, durch Umsetzung von 5-Amino-1,2,4-triazol der Formel II

15



II

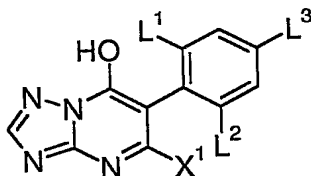
mit Ketoestern der Formel III



III

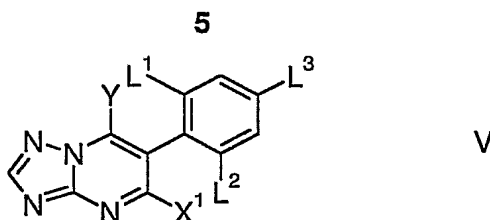
in der R für C_1 - C_4 -Alkyl und X^1 für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl steht, zu 7-Hydroxytriazolopyrimidinen der Formel IV,

20



IV

welche mit Halogenierungsmitteln in die entsprechenden 7-Halogentriazolopyrimidinen der Formel V



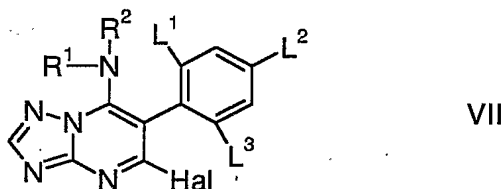
übergeführt werden, die welche mit Aminen der Formel VI



zu Verbindungen der Formel I umgesetzt werden.

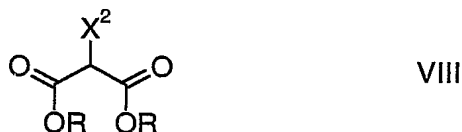
5

14. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in denen X für Alkyl steht, durch Umsetzung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel VII

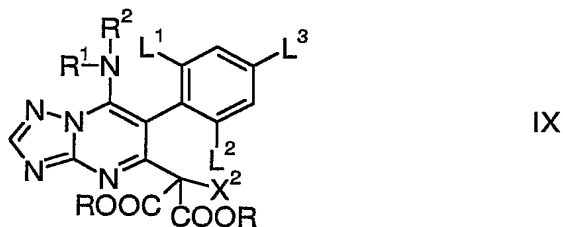


10

mit Malonaten der Formel VIII,



in der X² Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl bedeuten, zu Verbindungen der Formel IX



15

die nach Decarboxylierung Verbindungen der Formel I ergeben.

15. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in denen X für Cyano, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkenyloxy oder Halogenalkenyloxy steht, durch Umsetzung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel VII gemäß Anspruch 9 mit Verbindungen der Formel X,

20



in der M für ein Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallkation und X³ für eine Cyano, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkenyloxy oder Halogenalkenyloxygruppe steht.

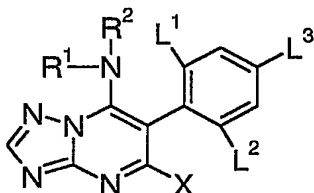
16. Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.
- 5 17. Saatgut, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg
- 10 18. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

6-Phenyl-triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Zusammenfassung

5

6-Phenyl-triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10

R¹ C₄-C₈-Alkyl, C₄-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl, C₅-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Halogencycloalkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, C₂-C₈-Halogenalkynyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15

R² Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder eine der bei R¹ genannten Gruppen,

20

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten,

wobei Piperidin-1-yl und 4-Methylpiperidin-1-yl ausgenommen bleiben;

25

R¹ und/oder R² können gemäß der Beschreibung substituiert sein;

L¹, L² Chlor oder Fluor;

30

L³ wenn L¹ Chlor bedeutet (Fall a): Wasserstoff,
wenn L¹ und L² Fluor bedeuten (Fall b): Wasserstoff oder Fluor;

X in Fällen a und b: Alkyl oder Halogenalkyl;
wenn L¹ und L² Chlor bedeuten (Fall c): Alkyl, Halogenalkyl, Cyano, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkenyloxy oder Halogenalkenyloxy;

35

Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.